Zur Kenntnis
der
tertiären aromatischen Arsine.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät der
Grossherzoglichen Landes-Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Emil Weiss
aus
Breslau.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Zur Kenntnis
der
tertiären aromatischen Arsine.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät der
Grossherzoglichen Landes-Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Emil Weiss
aus
Breslau.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0075

Einleitung.

Nachdem Arsenverbindungen der Fettreihe schon längere Zeit bekannt waren, erhielt organische Arsenverbindungen der aromatischen Reihe zuerst A. Michaelis im Jahre 1882 durch Darstellung des Monophenylarsenchlorürs.[1] Dasselbe wurde durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl nach folgender Gleichung

$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,(C_6H_5)AsCl_2 + HgCl_2$.

gewonnen.

Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf einen bedeutenden Überschuss von Monophenylarsenchlorür erhielten dann Michaelis und La Coste[2] das Diphenylarsenchlorür

$(C_6H_5)_2Hg + 2\,C_6H_5AsCl_2 = 2\,(C_6H_5)_2AsCl + HgCl_2$.

Das Triphenylarsin endlich wurde zuerst ebenfalls von Michaelis und La Coste[3] durch Erhitzen des Monophenylarsenoxyds über seinen Schmelzpunkt erhalten, wobei letzteres nach folgender Gleichung zerfällt:

$$3\,C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

---

[1]) Ber. 8, 1316.

[2]) Ber. 11, 1885.

[3]) Ber. 9, 1568. Ber. 11, 1883; ausführlich Liebig's Annalen 201, 184.

Noch leichter zugänglich wurde das Gebiet der Triarsine durch die Entdeckung einer allgemeinen Darstellungsweise tertiärer aromatischer Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe durch Michaelis und Reese[1]. Dieselbe besteht gewissermassen in einer Erweiterung der Fittig'schen Synthese. Es tritt nämlich bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf ein mit Äther verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol oder Halogenderivaten anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit dem betreffenden anorganischen Chlorid (PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$) das Halogen an das Natrium und die organischen Radikale vereinigen sich mit dem betreffenden Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom.

Es entstanden auf diese Weise das Tribenzylarsin[2], das m- und p-Tritolylarsin[3], das Trianisylarsin[4] und eine Reihe anderer tertiärer aromatischer Arsine.

Eine weitere Methode, um zu neuen substituierten Arsenverbindungen zu gelangen, besteht in der Einführung neuer Radikale in bereits dargestellte Arsenverbindungen. So gelang es durch Nitrieren Nitrogruppen, durch deren Reduktion Amidogruppen und durch konzentrierte Schwefelsäure Sulfosäuregruppen in aromatische Arsine einzuführen. Das Arsentrichlorid vermag nicht zwei

---

[1]) Ann: 229, 296.
[2]) Michaelis u. Paetow, Ann. 233, 60
[3]) La Coste, Ann. 208, 25.
[4]) Michaelis u. Weitz, Ber. 20, 48.

weitere Atome Chlor zu addieren; durch Einführung organischer Reste werden aber die in ihm schlummernden zwei Affinitäten so gestärkt, dass z. B. schon das Monomethylarsenchlorür, allerdings unter 0^0, befähigt ist, zwei weitere Atome Chlor zu addieren und in eine Verbindung des fünfwertigen Arsen $CH_3 AsCl_4$[1] überzugehen; weit beständiger ist schon das Dimethylarsentrichlorid $(CH_3) AsCl_3$[2], welches erst bei 50^0 in Methylarsenchlorür und Methylchlorid zerfällt.

Während das Monomethylarsenchlorür nur bei niederer Temperatur im Stande ist, 2 weitere Atome Chlor aufzunehmen, addiert das Monophenylarsenchlorür auch bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung Chlor, indem sich eine gelbe Flüssigkeit bildet, die allmählich zu breiten gelben Nadeln des Monophenylarsentetrachlorids[3] erstarrt.

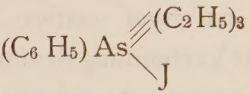
Ebenso vermögen auch die tertiären aromatischen Arsine durch Addition von Halogenalkylen oder anderen organischen Halogenverbindungen leicht in quarternäre, sog. Arsoniumverbindungen überzugehen, von denen durch A. Michaelis und seine Schüler schon eine grosse Anzahl dargestellt worden sind.

Quarternäre Arsoniumverbindungen durch Anlagerung von Halogenalkylen an tertiäre Arsine mit gemischten, also aromatischen und aliphatischen Radikalen sind schon von Michaelis und La Coste

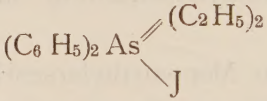
---

[1]) Baeyer, Ann. 107, 274.
[2]) Baeyer, Ann. 107, 267.
[3]) Michaelis u. La Coste, Ann. 201, 198.

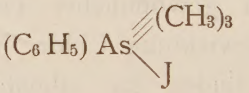
dargestellt worden. So erhielten diese beiden Forscher durch Erhitzen von Phenyldiäthylarsin mit Äthyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° das Monophenyltriäthylarsoniumjodid[1]



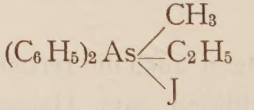
und aus Diphenyläthylarsin mit Äthyljodid das Diphenyldiäthylarsoniumjodid[2]



Michaelis und Link[3] stellten noch das Phenyltrimethylarsoniumjodid



und das Diphenyläthylmethylarsoniumjodid



dar. Versuche, welche weiter von Michaelis und La Coste angestellt wurden, um Triphenylarsin mit Jodäthyl, durch Erhitzen beider Componenten im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zu vereinigen, waren erfolglos. von Gimborn wies dann nach, dass zur Anlagerung von Halogenalkylen an das Triphenylarsin eine gewisse Temperatur innegehalten werden müsse,

---

[1]) Ann. 201, 212.

[2]) Ann. 201, 235.

[3]) Ann. 207, 193 u. 205.

bei deren Überschreiten wieder ein Zerfall in die beiden Komponenten eintritt. Es gelang ihm so bei der Temperatur des siedenden Wassers im offnen Gefäss das Triphenylmethyl- und Triphenyläthylarsoniumjodid zu erhalten.

Zunächst vom p-Tritolylarsin, dann vom Triphenylarsin ausgehend, stellte auch ich einige Arsoniumverbindungen und Derivate derselben dar. Das p-Tritolylarsin und ebenso das Triphenylarsin wurden dazu nach der Darstellungsweise von Michaelis und Reese gewonnen.

An das p-Tritolylarsin addierte ich zunächst Allylbromid $CH_2 = CH - CH_2Br$ und erhielt so eine schön krystallisierende Arsoniumverbindung mit einem ungesättigtem Radikal, nämlich das p-Tritolylallylarsoniumbromid

$$(C_7H_7)_3\,As\begin{cases}CH_2 - CH = CH_2\\ Br.\end{cases}$$

welches gewissermassen ein Analogon zum Trimethylvinylarsoniumbromid

$$(CH_3)_3\,As\begin{cases}CH = CH_2\\ Br.\end{cases}$$ [1]

ist, in welcher Verbindung zum ersten Mal eine Arsenverbindung mit einem Radikal mit ungesättigten Affinitäten vorlag.

Der Ersatz des Broms durch Hydroxyl mittels feuchten Silberoxyds lieferte das flüssige und leicht zersetzliche p-Tritolylallylarsoniumhydroxid

---

[1]) W. Hofmann, Ann. Suppl. 1, 306.

$$(C_7H_7)_2As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\OH\end{cases}$$

welches durch Salzsäure in das Chlorid

$$(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\Cl\end{cases}$$

überging. Dasselbe war auch nicht in festem Zustande zu isolieren, seine Jdentifizierung gelang aber durch seine Platindoppelverbindung

$$\left[(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\Cl\end{cases}\right]_2 Pt.Cl_4$$

Mit Jodkaliumlösung gab das Bromid direkt das wiederum gut krystallisierende p-Tritolylallylarsoniumjodid

$$(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\J\end{cases}$$

Da in dem p-Tritolylallylarsoniumbromid eine ungesättigte Verbindung vorlag, so musste es durch Addition von zwei Atomen Brom gelingen, die doppelte Bindung zu lösen. Es entstand so das p-Tritolyldibromallylarsoniumbromid

$$(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CHBr-CH_2Br.\\Br.\end{cases}$$

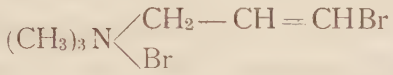
ein Analogon zu dem von A. Partheil[1] erhaltenen Trimethyldibromallylammoniumbromid

$$(CH_3)_3N\begin{cases}CH_2-CHBr-CH_2Br\\Br\end{cases}$$

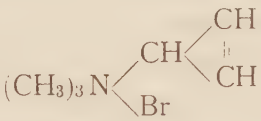
A. Partheil war es dann gelungen, durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff mittels alkoholischer

[1]) A. Partheil, Ber. 1889, II. 3317.

Kalilauge zu einem Monobromallyltrimethylammoniumbromid

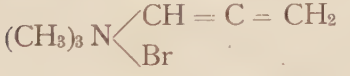


und durch weitere Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoffs zu einem Trimethyltrimethinammoniumbromid

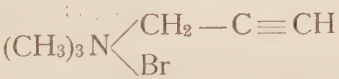


zu gelangen.

Die ringförmige Bindung der drei Methingruppen ergab sich daraus, dass diese Verbindung befähigt war, nur zwei Atome Brom zu addieren, während, wenn die Abspaltung der beiden Moleküle Bromwasserstoff zu den Verbindungen



oder zu



geführt hätte, kein Grund für die Aufnahme von nur zwei Atomen Brom vorhanden gewesen wäre, vielmehr die Verbindung mit Leichtigkeit vier Atome Brom hätte binden müssen.

Versuche, die mit dem p-Tritolyldibromallylarsoniumbromid angestellt wurden, um durch Abspaltung von ein und zwei Molekülen Bromwasserstoff durch Zusatz der berechneten Menge alkoholischen Kalis zu einer ähnlichen Verbindung zu gelangen, waren erfolglos. Es resultierten immer nur zähe, dicke Öle, die auf keine Weise zur Krystallisation

zu bringen waren, während doch analog den entsprechenden Ammoniumverbindungen und mit Rücksicht auf das grosse Krystallisationsvermögen der Arsoniumverbindungen feste gut krystallisirende Körper zu erwarten gewesen wären.

Vom Triphenylarsin ausgehend, wurde über das Triphenylmethylarsoniumjodid, unter Ersatz des Jods durch Hydroxyl mittels feuchten Silberoxyds und des Hydroxyls durch Chlor mittels Salzsäure das Triphenylmethylarsoniumchlorid

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$$

erhalten, welches nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen war.

Aus dem Hydroxyd resultierten dann durch verdünnte Salpetersäure schöne Krystalle des Triphenylmethylarsoniumnitrats

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$$

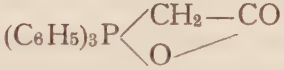
Durch Nitrieren desselben mittels konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Kälte entstand ein Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat

$$(C_6H_4NO_2)_3As\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$$

welches aber nur als gelbes Pulver zu erhalten war.

Bei der Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf das Chlorid ergab es sich, dass dabei auch das Chloratom durch NO_3 ersetzt wurde und in Folge dessen dasselbe Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat resultierte.

Versuche, die bisher angestellt worden waren, um Chloressigester zu dem Triphenylarsin zu addieren, und so einen salzsauren Triphenylarsenbetaïnäthylester zu erhalten, waren bis jetzt erfolglos, obgleich es von Gimborn[1] gelungen war, dieses Additionsprodukt von Triphenylphosphin zu erhalten, welches dann durch Natronlauge in das freie Triphenylphosphorbetaïn



übergeführt werden konnte. Von Phosphorbetaïnen sind ausserdem bis jetzt erhalten worden in der aliphatischen Reihe das von A. H. Meyer[2] dargestellte Trimethylphosphorbetaïn

und das Hofmann'sche[3] Triäthylphosphorbetaïn

Ein Phosphorbetaïn mit einem aromatischen Radikal erhielten zuerst Michaelis und L. Czimatis[4] im Trimethylphosphorbenzbetaïn

Analoge Arsenverbindungen sind meines Wissens bisher nicht erhalten worden.

---

[1]) von Gimborn, Inaug. Diss. Rostock, 1891. Ber. 27. 272.
[2]) Ber. 4, 734.
[3]) Jahresber. f. Ch. 1862, 333.
[4]) Ber. 15, 2018.

Bei geeigneter Temperatur gelang es mir, das Monochloraceton mit dem Triphenylarsin zu verbinden. In diesem Additionsprodukt dem Triphenylacetonylarsoniumchlorid

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-CH_3\\Cl\end{matrix}$$

lässt sich das Halogen schon durch Natronlauge verseifen, während indessen, im Gegensatz zu den andern Halogenarsoniumverbindungen, deren Halogen nur durch feuchtes Silberoxyd substituiert werden kann, durch letzteres eine tiefgreifende Zersetzung eintritt.

Diese leichte Ersetzbarkeit des Halogens durch die Wirkung der Natronlauge weisen nun auch die bereits bekannten halogenwasserstoffsauren Salze der Phosphorbetaïne auf.

Deswegen erscheint es gerechtfertigt, der freien Base aus dem Triphenylacetonylarsoniumchlorid auch die Konstitution eines Arsenbetaïns zukommen zu lassen.

Dem normalen Triphenylarsenbetaïn käme nach dem als Typus genommenen gewöhnlichen N-Betaïn folgende Konstitution zu

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO\\O\end{matrix}$$

denkt man sich nun das Sauerstoffatom der CO-gruppe hydroxyliert, so würde folgende Verbindung entstehen:

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Wird in dieser Verbindung ein Hydroxyl durch Methyl ersetzt, so resultiert gewissermassen ein Triphenylarsenmethylbetaïn

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}C(OH)CH_3,$$

welches der freien Base des Triphenylacetonylarsoniumchlorides entsprechen würde.

Analog dem Triphenylacetonylarsoniumchlorid verhielt sich das durch Anlagerung vom Bromacetophenon an Triphenylarsin erhaltene Triphenylphenacylarsoniumbromid, welches deswegen auch als das bromwasserstoffsaure Salz des Tetraphenylarsenketobetaïns

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C(OH)C_6H_5$$

angesprochen werden kann. Zwischen den beiden freien Betaïnen besteht nur der Unterschied, dass das Triphenylmethylarsenketobetaïn in heissem Wasser löslich ist und bei 123° ein Anhydrit liefert, welches durch Feuchtigkeit sehr leicht wieder in das ursprüngliche Betaïn übergeht und dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}C-O-C\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}As(C_6H_5)_2$$
$$\qquad\qquad\quad CH_3\qquad\quad CH_3$$

während hingegen das Tetraphenylarsenketobetaïn auch in heissem Wasser unlöslich ist und kein Anhydrit bildet.

Die von mir aufgefundenen neuen Betaïne sind von mir im Anschluss an die Untersuchungen

von Michaelis und Köhler in der Phosphorreihe, als „Ketobetaïne“ bezeichnet worden.

Aus den freien Betaïnen wurden dann auch noch die salzsauren, brom- und jodwasserstoffsauren Salze dargestellt, welche sämmtlich gut krystallisieren und deren Löslichkeit in Wasser von der Chlor- zur Jodverbindung abnimmt.

Experimenteller Teil.

p-Tritolylarsin.

$As(C_6H_4 . CH_3)_3$

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich das Verfahren von Hosseus (I.-D. Rostock 1892), nach welchem man Natrium auf eine ätherische Lösung von p-Bromtoluol und Arsentrichlorid einwirken lässt.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4CH_3Br + AsCl_3 + 3\,Na_2 = 3\,NaBr + 3\,NaCl + As(C_6H_4 . CH_3)_3.$$

Die drei Körper brachte ich gleich in den Mengenverhältnissen zur Reaktion, wie sie von Ziegler (I.-D. Rostock 1895) als für die Ausbeute am günstigsten festgestellt worden waren. Für die Dauer der Einwirkung hielt ich mich an die Vorschrift von Lauterwald (I.-D. Rostock 1897). In einem $1^1/_2$ fassenden Kolben wurden 100 g. p-Bromtoluol und 45 gr. Arsentrichlorid in 500 gr. wasserfreiem Äther gelöst und 40 gr. Natrium in Scheiben hinzugefügt. Bei einem andern Versuch wurde das Natrium bandförmig in den Äther gepresst und dann das p-Bromtoluol und Arsentrichlorid hinzugefügt. Dieses hat den Vorteil, dass das Natrium gleich-

mässiger durch die ganze Lösung verteilt ist und dadurch der Einwirkung eine grössere Oberfläche bietet. Dann wurde das Gemenge bei aufgesetztem Rückflusskühler der Reaktion überlassen. Sollte dieselbe in den ersten zwei Stunden eventuell zu heftig werden, so mässigt man sie durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser; nach dieser Zeit kann man die Synthese bei einer mittleren Lufttemperatur ruhig sich selbst überlassen.

Nach Verlauf von 36 Stunden ist die Reaktion vollständig beendet. Man filtriert den Äther ab und destilliert aus dem Wasserbade. Den übergegangenen Äther benutzt man wieder zur Extraktion des Reaktionsgemisches, filtriert und destilliert dann abermals. Diese Operation wiederholt man ungefähr 7 bis 8 mal. Das p-Tritolylarsin bleibt dann als schwach gelblich gefärbte Masse im Kolben zurück. Dieselbe wird in einer Schale mit etwas Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol an der Saugpumpe abgesaugt und der Rückstand mehrmals mit Alkohol nachgewaschen. Es bleibt dann das p-Tritolylarsin in schönen weissen Krystallen zurück, die den vorgeschriebenen Schmelzpunkt 146° C. besitzen.

p-Tritolyl-allyl-arsoniumbromid.

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 As\begin{matrix}CH_2 - CH = CH_2\\ Br\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung sind auf 10 g p-Tritolylarsin theoretisch 3,87 g. Allylbromid er-

forderlich. Es wurden aber 10 gr. p-Tritolylarsin mit 10 gr. Allylbromid (also mit einem Überschuss desselben) in einem Erlenmeyer-Kölbchen bei aufgesetztem Rückflusskühler 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Zunächst löste sich das p-Tritolylarsin in dem Allylbromid auf, nach einiger Zeit färbte sich die Flüssigkeit gelblich bis bräunlich und nach 1 bis 2 Stunden erstarrte der Inhalt zum grössten Teil zu einer bräunlichen, festen, krystallinischen Masse, auf welche das überschüssige Allylbromid, durch den Kühler kondensiert, immer wieder herabtropfte.

Nach Verlauf von 5 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen. Zunächst wurde das überschüssige Allylbromid abgegossen und dann das Reaktionsprodukt, welches sich an die Gefässwandungen fest angesetzt hatte, vorsichtig mit einem Glasstabe zerstossen. Noch anhaftendes Allylbromid und ev. nicht in Wirksamkeit getretenes p-Tritolylarsin wurden durch häufiges Auswaschen mit Äther, in welchem das Additionsprodukt unlöslich ist, entfernt. Das hierdurch vielleicht nicht ganz beseitigte Tritolylarsin bleibt beim Lösen des weissen Krystallpulvers in heissem Wasser zurück. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten die Arsoniumverbindung in schönen, grossen weissen Krystallen aus. Kleinere aber glänzendere Krystalle wurden durch Umkrystallisieren aus einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung erhalten.

Das p-Tritolylallylarsoniumbromid schmilzt bei 82° C, infolgedessen also schon auf dem Wasser-

bäde. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse wieder zu einem Krystallkuchen, aus welchem man die einzelnen Krystalle von einander abbröckeln kann. Die Arsoniumverbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich aber in Äther.

Da in dieser Verbindung das Brom direkt an Arsen gebunden ist, so lässt es sich auch aus der mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung direkt durch Silbernitrat fällen.

Es ergaben auf diese Weise 0,1536 g. Substanz 0,0609 g. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 17,06 %	Br = 16,89 %

p-Tritolylallylarsoniumhydroxyd.

$$(C_6H_4.CH_3)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\OH.\end{cases}$$

Aus dem p-Tritolylallylarsoniumbromid erhielt ich das Hydroxyd durch Kochen einer wässrigen Lösung des Bromids mit etwa der doppelten als der berechneten Menge Silberoxyd. Die Reaktion war beendet, als eine Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Bromreaktion mehr zeigte.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\Br\end{cases} + AgOH =$$

$$(C_7H_7)_3As\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\OH\end{cases} + AgBr.$$

Beim Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade blieb das Hydroxyd als ein dickes, gelblich gefärbtes, stark basisch reagierendes Öl zurück, welches auf keine Weise fest zu erhalten war. Bei längerem Erwärmen zersetzte es sich schon auf dem Wasserbade, wahrscheinlich unter Zurückbildung von Tritolylarsin.

p-Tritolylallylarsoniumchlorid.

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 As\begin{matrix}CH_2 - CH = CH_2\\Cl\end{matrix}$$

Versetzt man eine wässrige Lösung des Tritolylallylarsoniumhydroxydes mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und verdampft das Wasser, so bleibt das Chlorid als zähes, schwerflüssiges, gelbes Öl zurück, welches im Gegensatz zum gut und leicht krystallisierenden Bromid nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Identifizierung desselben gelang mir durch Überführung in das Platindoppelsalz.

Platindoppelsalz.

$$\left[(C_7H_7)_3 As\begin{matrix}CH_2 - CH = CH_2\\Cl\end{matrix}\right]_2 Pt.Cl_4$$

Aus der wässrigen Lösung des Chlorides fällt, das Platindoppelsalz beim Zusatz von Platinchloridlösung als ein in Wasser unlöslicher gelber Niederschlag aus. Derselbe ist löslich in Alkohol, krystallisiert aber daraus nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols als rotes Pulver ab.

Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt bei 225° C.

Bei der Analyse ergaben 0,1082 gr. Substanz 0,0179 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 16,49%	Pt = 16,53%

Die Platinbestimmung wurde durch Glühen des Platindoppelsalzes im Sauerstoffstrom ausgeführt.

p-Tritolylallylarsoniumjodid.

$$(C_6H_4.CH_3)_3As\begin{matrix}CH_2-CH=CH_2\\ J\end{matrix}$$

Das Tritolylallylarsoniumjodid erhält man direkt als weissen Niederschlag, wenn man eine wässrige Lösung des Bromides mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt. Den Niederschlag filtrierte ich ab und wusch ihn wiederholt mit kaltem Wasser, in dem er schwer löslich ist, aus, um eventuell mit anhaftendes Jod- und Bromkalium zu entfernen. Aus einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung krystallisiert dann beim Verdunsten das Jodid in schönen, farblosen Krystallen aus.

Das p-Tritolylallylarsoniumjodid schmilzt bei 141° C., ist in kaltem Wasser schwer löslich, unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, Chloroform etc.

0,213 gr. Substanz ergaben bei der Analyse 0,0964 gr. Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,61%	J = 24,47%

p-Tritolyldibromallylarsoniumbromid.

$$(C_6H_4CH_3)_3As\begin{cases}CH_2-CHBr-CH_2Br\\Br\end{cases}$$

Da in dem p-Tritolylallylarsoniumbromid eine doppelte Bindung vorhanden ist, so musste es unter Lösung derselben gelingen, noch 2 Atome Brom zu addieren.

Die Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte, waren zuerst von wenig Erfolg begleitet. Ich wandte das Bromid in wässriger, alkoholischer Lösung oder gelöst in Eisessig oder Chloroform und ebenso das Brom in den verschiedensten Lösungsmitteln an, aber immer erhielt ich nach der Reaktion und Entfernung des Lösungsmittels eine harzige, klebrige Masse zurück, deren Farbe bei den verschiedenen Versuchen zwischen dunkelgelb bis roth variierte. Durch langes Schlagen mit Wasser und häufiges Erneuern desselben gelang es dann ein gelbes Pulver zu erhalten, welches aber nie als einheitlicher Körper angesprochen werden konnte.

Auch durch Einleiten von durch Kohlensäure vergastem Brom erhielt ich kein besseres Resultat; da sich auch hier nur direkt an der Eintrittsstelle eine klebrige, hellgelbe Masse absetzte.

Schliesslich suchte ich zum Ziele zu gelangen, indem ich die berechnete Menge und keinen Überschuss an Brom in viel Wasser gelöst anwandte. Ich löste das Monobromid in ziemlich viel heissem Wasser und setzte nach und nach unter fortwährendem Erwärmen auf dem Wasserbade die zur Lösung der

doppelten Bindung quantitativ erforderliche Menge Brom in wässriger Lösung zu. Beim jedesmaligen Zusatz der Bromlösung entsteht ein gelber Niederschlag, der sich aber, gegen Ende jedoch langsamer, beim Erwärmen immer wieder klar löst. Ist alles Brom auf diese Weise zugesetzt, so engt man die Lösung etwas ein und giesst sie in etwa das gleiche Volumen Alkohol. Beim Erkalten und Verdunsten scheiden sich dann kleine glänzende Kryställchen des Bromadditionsproduktes ab.

Noch bequemer erhält man das letztere, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Bromides direkt Brom in nicht zu grossem Überschusse zusetzt und die Lösung, die gelb bis rot erscheint, auf dem Wasserbade solange erwärmt bis sie farblos geworden ist. Beim Eindampfen bleibt ein wasserklares zähes Öl zurück, welches beim Überschichten und Durchrühren mit Wasser zu einer weissen, schneeigen Masse, dem Tribromid, erstarrt. Dasselbe kann dann leicht aus mit Wasser versetztem Alkohol umkrystallisiert werden. Das p-Tritolyldibromallylarsoniumbromid schmilzt bei 112° C., ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig; unlöslich in Äther. Bei der Analyse ergaben 0,1234 gr. aus wässriger Lösung nach Ansäuern mit Salpetersäure direkt mit Silbernitrat versetzt 0,0373 gr. Ag Br. Aus der wässrigen Lösung wird nur das direkt an Arsen gebundene Brom gefällt.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 12,72%	Br = 12,85%

Die Bestimmung des gesammten Bromgehalts wurde durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom ausgeführt.

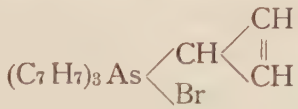
Dabei ergaben 0,1807 gr. der Substanz 0,1635 gr. Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
38,16%	38,48%

Bei der Verbrennung ergaben 0,3135 gr. Substanz 0,5238 gr. Kohlensäure und 0,125 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,78%	C = 45,56%
H = 4,13 „	H = 4,43 „

Versuche, welche ich mit dem Tribromid anstellte, um in ihm durch berechneten Zusatz von alkoholischer Kalilauge die Abspaltung von 1 und 2 Molekülen Bromwasserstoff zu bewirken und so eventuell zu einer Arsoniumverbindung mit 3 ringförmigen gebundenen CH, also zu



zu gelangen, wie es A. Partheil[1] bei dem Trimethyldibromallylammoniumbromid gelang, waren erfolglos.

Bei den Versuchen erhielt ich immer nach Abscheidung des Bromkaliums ein klares, zähes Öl, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war; wohl aber erhielt ich durch häufiges Behandeln mit Wasser auf dem Wasserbade

---

[1]) J. D. Marburg 1890.

p-Tritolylarsin vom Schmelzpunkt 146° zurück, es scheint also das vielleicht entstandene Abspaltungsprodukt ziemlich leicht zersetzlich zu sein.

Erhält man das Tribromid mehrere Stunden auf einer Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes, so erhält man einen Gewichtsverlust von 12,9%, welcher dem Austritt von 1 Molekül HBr = 12,88% entspricht. Nach dem Erhitzen hinterbleibt ein bräunliches, zähes Harz, welches auch auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Triphenylarsin.

$As(C_6H_5)_3$

Das Triphenylarsin wurde bisher immer nach der Vorschrift von Michaelis und Reese[1] analog dem p-Tritolylarsin aber mittels Chlorbenzol dargestellt. Ich benutzte an Stelle desselben Brombenzol und erhielt dadurch nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers ein nur schwach gelblich gefärbtes Öl, welches beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur krystallinisch erstarrte und sehr leicht durch Auswaschen mit etwas Alkohol farbloses, krystallisiertes Triphenylarsin lieferte.

Triphenylmethylarsoniumchlorid.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben ging ich vom Triphenylmethylarsoniumjodid aus. Dasselbe erhielt ich, indem

[1]) B. 1882. II. S. 2876.

ich in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflusskühler Triphenylarsin mit einem Überschuss an Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Äther ausgezogen und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung krystallisiert das Triphenylmethylarsoniumjodid in feinen, weissen, federförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° C. aus.

Um von dem Jodid zum Chlorid zu gelangen, löste ich ersteres in heissem Wasser, setzte einen Überschuss von frisch gefälltem Silberoxyd hinzu und liess dasselbe unter Erwärmen solange einwirken, bis eine Probe des Filtrats keine Jodreaktion mehr zeigte. Darauf filtrierte ich das gebildete Jodsilber mit dem überschüssigen Silberoxyd ab und dampfte das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Diese Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$(C_6H_5)_3As + CH_3J = (C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + AgOH = (C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + AgJ$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + HCl = (C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + H_2O$$

Nach dem Eindampfen blieb zunächst ein zäher Syrup zurück, der nur sehr schwer die noch anhaftende Salzsäure verlor und deshalb auch nur schwierig erstarrte. Leichter wurde das Triphenylmethylarsoniumchlorid fest, wenn man den Syrup öfters mit Wasser aufnahm und wieder

eindampfte, wobei dann durch das verdampfende Wasser die Salzsäure mitgerissen wird.

Das Triphenylmethylarsoniumchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Äther; man krystallisiert es daher am besten aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung um, die man bis zur Trübung mit Äther versetzt hat. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Chlorides liegt bei 121°.

0,2158 gr. Substanz ergaben bei der Analyse 0,0855 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,96%	Cl = 9,81%

Platindoppelsalz.

$$\left[(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Man erhält die Platindoppelverbindung des Triphenylmethylarsoniumchlorids als fleischfarbenen Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung des Chlorides mit Platinchloridlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, um anhaftendes Platinchlorid zu entfernen. Das Doppelsalz ist unlöslich in Äther und Alkohol, wohl aber löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Aus einer solchen Lösung krystallisiert dann das Triphenylmethylarsoniumplatinchlorid in schönen gelbroten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 224° liegt, aus.

Eine Platinbestimmung führte ich durch Glühen einer gewogenen Menge im Rose'schen Tiegel im Sauerstoffstrom aus; dabei ergaben 0,1735 gr. Substanz 0,0320 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 18,53%	Pt = 18,46%

Triphenylmethylarsoniumnitrat.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben versetzte ich eine wässrige Lösung des Hydroxydes mit einem geringen Überschuss von Salpetersäure. Engt man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich bald am Boden der Schale ein farbloses Öl ab, welches auch beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur nicht erstarrt, solange es noch mit Flüssigkeit bedeckt ist und erst fest wird, sobald alles Wasser und die überschüssige Salpetersäure verdampft sind; dann erst erstarrt das Öl strahlenförmig. Versetzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung des Nitrats mit Äther, so fällt das Salz wieder körnig aus, setzt man aber Äther nur bis zur Trübung zu, so krystallisiert das Nitrat in schönen langen Krystallen aus. Der Schmelzpunkt des Nitrats liegt bei 114°, es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,2439 gr. Substanz gaben bei einer Temperatur von 17,0° C. und einem Barometerstand von

751,5 mm 8,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,009627 gr. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,86%	N = 3,97%

Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat.

$$(C_6H_4NO_2)_3As\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$$

Die erste aromatische Arsenverbindung in welche Nitrogruppen eingeführt wurden, war das Triphenylarsenhydroxyd, aus welchem durch Salpeterschwefelsäure schwach rot oder orange gefärbte, ziemlich grosse Krystalle von Trinitrotriphenylarsenoxyd[1] erhalten wurden.

Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen, die ich anstellte, um zu einem Nitroderivat des Triphenylmethylarsoniumnitrats zu gelangen, — ich wandte gewöhnliche und rauchende Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen an —, gelangte ich auf folgende Weise zu einem Resultat. Ich trug 1 gr. des Nitrats nach und nach in ein Gemisch von 5 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 2 gr. rauchender Salpetersäure, welches sich in Eiskühlung befand, ein. Es erfolgt dabei nur eine ganz geringe Reaktion. Das Reaktionsgemisch goss ich dann in einem dünnen Strahl in Eiswasser. Es schied sich dabei am Boden des Gefässes eine rotgelbe, klebrige Masse

[1]) Philips. Ber. 19, 1033.

ab, auch das Wasser färbte sich gelb. Die über dem Reaktionsprodukt stehende Flüssigkeit goss ich darauf ab und versuchte ersteres in Alkohol zu lösen. Beim Erwärmen mit demselben wurde die Masse zunächst dünnflüssiger, es löste sich dann der grösste Teil auf, während ein roter fester Rückstand blieb, von dem ich die Lösung abgoss. Aus dieser Lösung schied sich beim Verdunsten des Alkohols ein gelbes Pulver ab. Der rote feste Rückstand löste sich in kochendem Alkohol. Aus dieser Lösung schieden sich dunkelrote Körnchen aus, die aber klebrig waren und infolge ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnten; wahrscheinlich lag ein isomeres Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat vor.

Das gelbe Pulver schmolz bei 195°, war löslich in heissem Alkohol, auch in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. Erhitzte man es im Reagenzglas in offener Flamme, so verpuffte es unter Feuererscheinung.

Stickstoffbestimmung:

0,1065 gr. Substanz gaben bei einer Temperatur von 17,0° C. und einem Barometerstand von 753,0 mm 10,0 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011357 gr. N.

Berechnet: nach der Formel	Gefunden:
$(C_6H_4NO_2)_3As\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$	
N = 10,81%	N = 10,66%

Es ist also durch die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte auf das Triphenylmethylarsoniumnitrat in alle drei Phenylgruppen eine Nitrogruppe eingetreten.

Versuch zur Darstellung eines Nitrochlorides.

Zur Darstellung einer solchen Verbindung versuchte ich in oben angegebener Weise das Triphenylmethylarseniumchlorid zu nitriren. Es wurde allmählich 1 gr. des Chlorides in ein in Eiskühlung befindliches Gemisch von 5 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 2 gr. rauchender Salpetersäure eingetragen und dann das Reaktionsgemisch in viel Eiswasser gegossen. Dabei schied sich wieder eine gelbrote, klebrige Masse ab, die sich beim Lösen in Alkohol ebenso wie das Nitronitrat verhielt. Der Schmelzpunkt des gelben Pulvers lag ebenfalls bei 195°.

Stickstoffbestimmung:

0,1309 gr. Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° C. und einem Barometerstande von 762,5 mm 12 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0138792 gr. N.

Berechnet: nach der Formel	Gefunden:
$(C_6H_4NO_2)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}$	
N = 8,54%	N = 10,61%

Der Stickstoffgehalt zeigt also, dass ein Nitrochlorid nicht vorlag; wohl aber stimmt derselbe auf ein Trinitrotriphenylmethylarsoniumnitrat mit

theoretisch 10,81% N. Ebenso zeigte die Abwesenheit von Chlor und der Schmelzpunkt von 195°, dass durch die Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf das Triphenylmethylarsoniumchlorid auch das Cl durch NO_3 ersetzt worden ist.

Arsen-Ketobetaïne.

Salzsaures Triphenylmethylarsenketobetoin.

Triphenylacetonylarsoniumchlorid.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-CH_3\\Cl\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Triphenylacetonylarsoniumchlorides erwärmte ich zunächst 6 gr. Triphenylarsin mit 4 gr. Monochloraceton am Rückflusskühler auf dem Asbestteller mit kleiner Flamme zu schwachem Sieden. Nach einiger Zeit färbte sich dabei das Gemisch dunkel und nach ungefähr 1½ Stunden war der Inhalt des Kölbchens ganz schwarz und zähflüssig geworden. Durch Stehen über Nacht erstarrte die Masse nur in geringemMasse. Dieses schwarze Reaktionsprodukt war unlöslich in Äther und Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Es war mir nicht möglich, daraus irgend einen einheitlichen Körper zu isolieren. Wahrscheinlich war durch die gewiss zu hohe Temperatur Zersetzung ein getreten.

Bei einem nächsten Versuch erwärmte ich deshalb das Gemisch von Triphenylarsin und Monochloraceton mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Dabei trat

aber fast gar keine Reaktion ein; ein Zeichen, dass die Temperatur des siedenden Wassers eine zu niedrige war. Deswegen erhitzte ich nun das Gemisch mehrere Stunden im Ölbade auf 120°. Dabei färbte es sich nur gelblich und erstarrte beim Abkühlen vollständig. Dieses Reaktionsprodukt behandelte ich nun mit Äther, um eventuell nicht in Reaktion getretenes Triphenylarsin auszuziehen. Den Rückstand löste ich dann in wenig Alkohol. Versetzte ich diese Lösung mit Äther bis zur Trübung, so setzten sich beim Stehen an den Wänden des Gefässes kleine, farblose, quadratisch aussehende Krystalle ab. Der Schmelzpunkt derselben liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 172°. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1300 gr. des Körpers ergaben bei der Analyse 0,0482 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,91%	Cl = 9,18%

Platindoppelsalz.

$$\left[(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 Pt.Cl_4.$$

Die Platindoppelverbindung entsteht als rotbrauner Niederschlag, wenn man eine Lösung der Arsoniumverbindung mit Platinchloridlösung versetzt. Dieselbe ist in salzsäurehaltigem Alkohol löslich, daraus aber nicht deutlich krystallisiert zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt bei 197°.

Bei der Analyse ergaben 0,1524 gr. Substanz 0,0361 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,34%	Pt = 17,12%

Triphenylmethylarsen-Ketobetaïn.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}C(OH)CH_3$$

Durch Behandeln der wässrigen Lösung des Chlorides mit feuchtem Silberoxyd, war es mir nicht möglich das freie Betoïn zu erhalten, weil wahrscheinlich, wie von Gimborn[1] für den Phosphorbetaïnester nachwies, auch eine Abspaltung der Acetonylgruppe stattfindet.

Analog dem Phosphorbetaïnester bildet sich aber ein Arsenbetaïn, wenn man eine wässrige Lösung des Chlorides mit Natronlauge versetzt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, in dem es löslich ist, erhält man es in schönen, perlmutterglänzenden, rhombischen Täfelchen. Man kann zur Darstellung desselben direkt den bräunlich gefärbten, wässrigen Auszug verwenden, welchen man durch Lösen des ungereinigten Triphenylacetonylarsoniumchlorids erhält. Zunächst fällt das Hydroxyd beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge etwas bräunlich aus, ist aber leicht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser farblos zu erhalten.

---

[1]) Inaug. Dissert. 1891.

Das Hydroxyd ist fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und auch in geringer Menge in Äther. Es schmilzt bei 123°, wird dann aber wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 194°.

Bei der Verbrennung ergaben 0,1188 gr. Substanz 0,2887 gr. CO_2 und 0,0601 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,32%	C = 66,27%
H = 5,30%	H = 5,62%

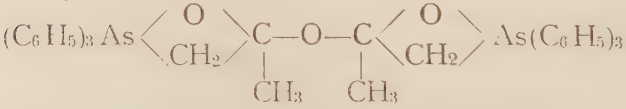
Erhitzte man das Triphenylacetonylarsoniumhydroxyd auf eine höhere Temperatur als 123°, und löste es dann nach dem Abkühlen in wasserfreiem Benzol, so krystallisierte daraus ein farbloser Körper, dessen Schmelzpunkt bei 194° lag, der sich aber leicht durch Feuchtigkeit und wasserhaltige Lösungsmittel in den ersten Körper zurückverwandelte.

Bei der Analyse ergaben 0,1260 gr. des Körpers 0,3132 gr. CO_2 0,0641 gr. Wasser.

Daraus berechneten sich

67,79% C und 5,65% H.

Folgende Formel



verlangt 67,93% C. und 5,53% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,93%	C = 67,79%
H = 5,53%	H = 5,65%

Es stimmt also die Analyse mit obiger Formel überein. Daraus geht hervor, dass aus zwei Molekülen

des Triphenylacetonylarsoniumhydroxydes bei 123° ein Molekül Wasser austritt und sich ein Anhydrit bildet.

Direkte Bestimmungen des Wasserverlustes ergaben trotz aller Vorsichtsmassregeln keine richtigen Resultate, weil durch die Sublimationsfähigkeit des Anhydrits immer ein zu hoher Gewichtsverlust eintrat.

Zur Darstellung des Triphenylacetonylarsoniumbromids- und jodids ging ich direkt von Hydroxyd aus.

Bromwasserstoffsaures Triphenylmethylarsenketobetain.

Triphenylacetonylarsoniumbromid.

$$(C_6H_5)_3 \begin{cases} CH_2 - CO - CH_3 \\ Br \end{cases}$$

Kleine farblose Kryställchen desselben erhält man, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Hydroxyds Bromwasserstoffsäure hinzufügt und dann mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Das Bromid schmilzt bei 165°, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. 0,1033 gr. ergaben 0,0472 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 18,06%	Br = 18,20%

Jodwasserstoffsaures Triphenylmethylarsenketobetain.

Triphenylacetonylarsoniumjodid.

$$(C_6H_5)_3As \begin{cases} CH_2 - CO - CH_3. \\ J \end{cases}$$

Dasselbe erhielt ich ebenfalls durch Krystallisation aus einer alkoholischen Lösung des Hydroxyds, die mit einem geringen Überschuss einer verdünnten

wässrigen Jodwasserstoffsäure versetzt war. Setzt man die Jodwasserstoffsäure konzentriert und in grösserem Überschuss zu, so färbt sich die ganze Lösung braun, weil dann wahrscheinlich infolge komplizierterer Einwirkungen eine Jodabscheidung stattfindet. Das Jodid schmilzt bei 161°. Es ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als in warmem, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bei der Analyse ergaben 0,1206 gr. Substanz 0,0576 gr. AgJ entsprechend 0,0311 gr. J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 25,99%	J = 25,82%

Bromwasserstoffsaures Tetraphenylarsenketobetain.

Triphenylphenacylarsoniumbromid.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2 - CO - C_6H_5\\Br\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben rieb ich 3 gr. Triphenylarsin mit 3 gr. Bromacetophenon in einer Reibschale zusammen und erwärmte dann das Gemisch in einem Erlenmeyer-Kölbchen auf dem Wasserbade. Dabei verflüssigte sich dasselbe zunächst vollständig und erstarrte bei weiterem Erwärmen zu einer festen Masse. Dieselbe behandelte ich dann mit kochendem Wasser, in welchem eventuell nicht in Reaktion getretenes Triphenylarsin und Monobromacetophenon unlöslich sind, während das neugebildete Additionsprodukt in Lösung geht. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisiert das

Triphenylacetophenonarsoniumbromid beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, sich leicht verfilzenden Nädelchen aus.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren desselben aus heissem Wasser bei 178°. Er ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich auch in Alkohol, aber unlöslich in Äther.

Bei der Analyse ergaben 0,1430 gr. Substanz 0,0529 gr. Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 15,84%	Br = 15,74%

Tetraphenylarsen-Ketobetaïn.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}C(OH)-C_6H_5$$

Bei dem Versuch der Darstellung desselben aus dem Bromid mit feuchtem Silberoxyd trat beim Erwärmen sehr deutlich der Geruch nach Acetophenon auf, ein Zeichen, dass dadurch auch die ganze Phenacylgruppe abgespalten wurde. Wohl aber erhielt ich das Betaïn, als ich eine warme, wässrige Lösung des Bromides mit Natronlauge versetzte; es fiel dadurch als in Wasser unlöslich in feinen, etwas gelblich gefärbten Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt derselben liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer verdünnten alkoholischen Lösung bei 170°.

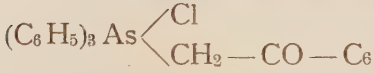
Das Tetraphenylarsenketobetaïn ist im Gegensatz zu der Triphenylmethylverbindung unlöslich in Wasser, auch schwer löslich in Äther, aber wie dieses löslich in Alkohol.

Bei der Analyse ergaben 0,1175 gr. Substanz 0,3065 gr. CO_2 und 0,0578 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,27%	C = 71,17%
H = 5,20%	H = 5,46%

Salzsaures Tetraphenylarsenketobetain.

Triphenylphenacylarsoniumchlorid.

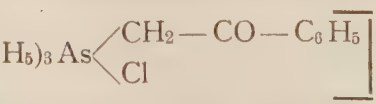


Zur Darstellung desselben versetzte ich eine alkoholische Lösung des Hydroxyds mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und überliess die Lösung nach Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung in einem geschlossenen Gefäss der Krystallisation. Das Chlorid krystallisiert dann in feinen, farblosen Nädelchen aus, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Äther sind. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 166°.

Bei der Analyse ergaben 0,1010 gr. Substanz 0,0312 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,71%	Cl = 7,63%

Platindoppelsalz des Chlorides.



Dasselbe erhält man als rotbraunen Niederschlag bei Zusatz von Platinchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Chlorides. Es ist mir nicht

möglich gewesen, dasselbe deutlich krystallisiert zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Platindoppelverbindung liegt bei 191°.

0,0672 gr. Substanz gaben beim Veraschen im Sauerstoffstrom 0,0105 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 15,64%	Pt = 15,62%

Jodwasserstoffsaures Tetraphenylarsenketobetain.

Triphenylphenacylarsoniumjodid.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-C_6H_5\\ J.\end{matrix}$$

Das Triphenylphenacylarsoniumjodid erhält man in feinen, weissen Nädelchen direkt bei Zusatz von Jodkaliumlösung zu einer heissen Lösung des Bromids durch doppelte Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-C_6H_5\\ Br\end{matrix} + KJ =$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2-CO-C_6H_5\\ J\end{matrix} + KBr$$

oder durch einen geringen Überschuss von Jodwasserstoffsäure zu einer wasserhaltigen, alkoholischen Lösung des Hydroxyds bei Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Jodid schmilzt bei 157°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bei der Analyse gaben 0,1017 gr. Substanz 0,0429 gr. Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 23,00%	J = 22,77%

Triphenylphenacylarsoniumnitrat.

$$(C_6H_5)_3As\begin{cases}CH_2-CO-C_6H_5\\NO_3\end{cases}$$

Versetzt man eine heisse Lösung des Bromids oder Chlorids mit Silbernitrat und filtriert das abgeschiedene Brom- oder Chlorsilber ab, so scheiden sich beim Abkühlen in dem Filtrat feine, farblose, seideglänzende Nädelchen des Nitrats ab.

Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As\begin{cases}CH_2-CO-C_6H_5\\Br\end{cases} + AgNO_3 =$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{cases}CH_2-CO-C_6H_5\\NO_3\end{cases} + AgBr$$

Das Nitrat schmilzt bei 184°; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,1914 gr. Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstande von 757 mm 4,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,005285 gr. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,88%	N = 2,76%

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.